

*В. И. Минкин***ПИРАМИДАН\***

Институт физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, Российская Федерация, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

Показано развитие представлений о неклассических структурах соединений с тетракоординированным пирамидальным атомом углерода, стабилизации и электронном строении родоначального представителя полиэдрических соединений этого типа — пирамидане — и данные о получении и структурах аналогов пирамидана с элементами 14 группы (Si, Ge, Sn, Pb) в вершинах квадратной пирамиды. Библиогр. 15 назв. Ил. 7.

*Ключевые слова:* квантово-химические расчёты, карбены, пирамидан, элементопирамиданы.

*V. I. Minkin***PYRAMIDANE**

Institute of Physical and Organic Chemistry of Southern Federal University, 194/2, pr. Stachki, Rostov-on-Don, 344090, Russian Federation

The development of the concept of nonclassical structures of compounds with a tetracoordinated pyramidal carbon atom is considered on the basis of the example of stabilisation and the electronic structure of the parent representative of polyhedral compounds of this type — pyramidane. The data concerned with the synthesis and determination of molecular structures of analogues of pyramidane with elements of 14 group (Si, Ge, Sn, Pb) in apices of square pyramids is presented. Refs 15. Figs 7.

*Keywords:* quantum chemical calculations, carbenes, pyramidane, elementopyramidanes.

В процессе исследовательской деятельности нередко появляется какая-нибудь особенная молекулярная структура, которая становится объектом повышенного внимания, а получение определяемых этой структурой соединений и анализ их строения — одной из наиболее интересных задач. Для меня такой структурой, которой мы с моим многолетним коллегой и соавтором Русланом Миняевым дали название «пирамидан» [1, 2], стала структура молекулы тетрацикло[2.1.0.01.302.5]пентана **1** с «голым» тетракоординированным атомом углерода в вершине тетрагональной пирамиды, напоминающей по форме пирамиду Хеопса (рис. 1). Геометрия пирамиды Хеопса соответствует принципу золотого сечения — отношение высоты к полупериметру основания равно 0,64; для молекулы пирамидана эта величина равна 0,44, а для германиевого аналога пирамидана 0,62.

Пирамидан является показательным примером органических соединений с неклассической молекулярной архитектурой, к которым относятся структуры с нестандартной стереохимической конфигурацией и/или содержащие гиперкоординированные углеродные центры [3].

Обнаружению (теоретическому) структуры пирамидана предшествовал всплеск интереса к изучению соединений с плоским углеродным атомом, инициированный

\* Приведённые в статье данные были частично изложены в выступлении автора на Учёном совете химического факультета СПбГУ в связи с присвоением звания почётного профессора (15 января 2013 г.).

Статья поддержана грантом Южного федерального университета (проект № 213.01-2014/005 ВГ).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

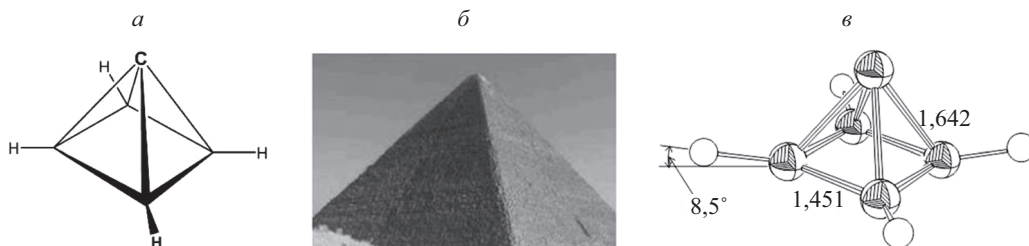


Рис. 1. Строение молекулы пирамидана (а); пирамида Хеопса (2840 до н. э.) (б); геометрия молекулы пирамидана по данным CCSD(T) расчётов [4] (в)

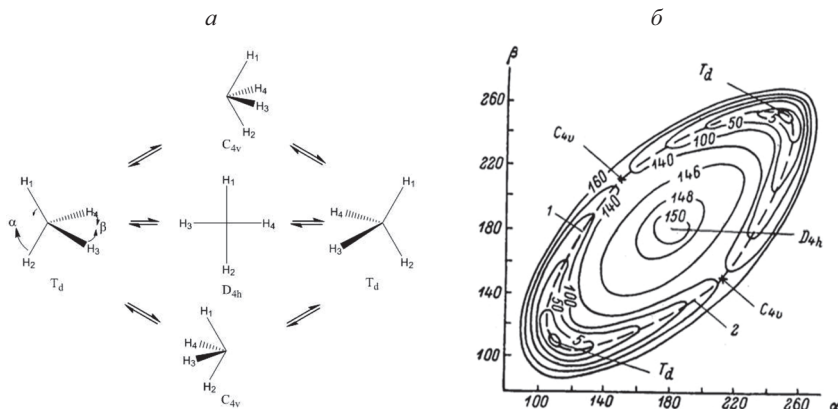


Рис. 2. Внутримолекулярные пути аутомеризации молекулы метана (диагональный твист и тетраэдрическая компрессия) (а); участок поверхности потенциальной энергии (ППЭ) метана (расчёты расширенным методом Хюккеля [6]) (б)

первыми *ab initio* расчётами [5] относительной энергии плоского метана, которые показали, что такая конфигурация неустойчива и к тому же на 250 ккал/мол энергетически невыгоднее тетраэдрической. Хотя последующие более точные расчёты значительно сократили это различие (до  $\approx 150$  ккал/мол), полученные значения существенно выше величины (104 ккал/мол), достаточной для разрыва связи C–H.

Мы обратили внимание на то, что аутомеризация (вырожденная энантиомеризация) молекулы метана не должна обязательно включать прохождение через плоскую структуру, а может развиваться и по механизмам диагонального твиста или тетраэдрической компрессии, реакционные пути которых определяются угловыми координатами  $\alpha$  и  $\beta$  (рис. 2). Расчёты показали, что эти псевдохиральные пути реакции, действительно, энергетически выгоднее, чем симметричный механизм тетраэдрического сжатия, предполагающий участие плоской  $D_{4h}$  структуры [6].

И в случае [4.4.4]-фенестрана, где предполагалось пространственное вынуждение плоской конфигурации центрального атома углерода, рассчитанные траектории изомеризации уплощенной  $D_{2d}$  конформации молекулы также включают переходы через пирамидальную  $C_{4v}$ , а не через плоскую  $D_{4h}$  структуру (рис. 3) [7].

Структура пирамидана, который, как [3.3.3]-фенестран, является родоначальным представителем этого класса соединений, появилась при изучении механизма инверсии конфигурации молекулы спиропентадиена 2. Как видно на рис. 4, деформация структуры 2 по угловым координатам  $\alpha$  и  $\beta$  приводит к образованию четырёх топомеров

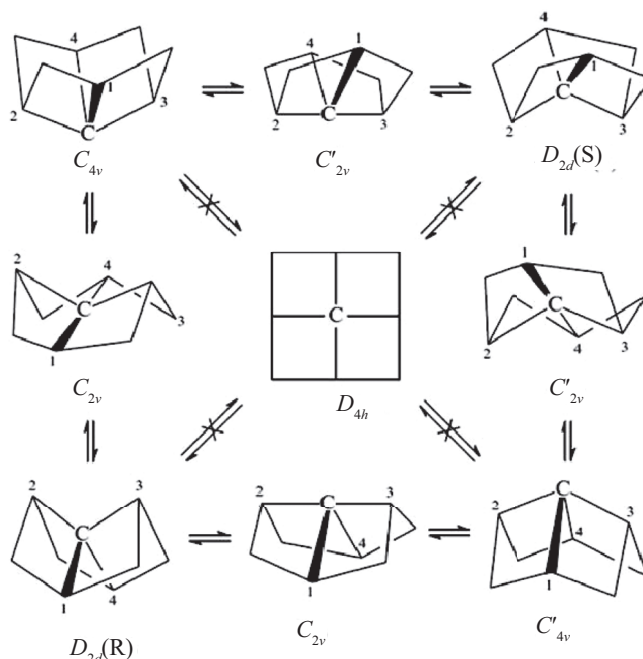
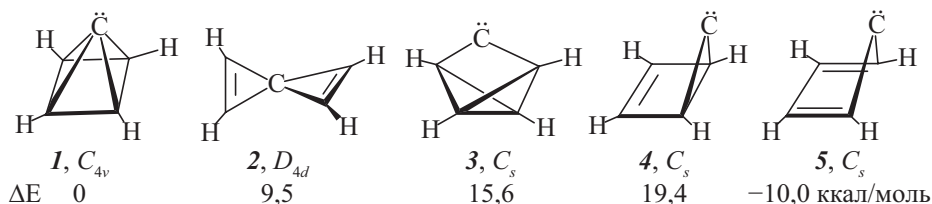


Рис. 3. Схема конформационных превращений [4.4.4]-фенестрана, отражающая топологию ППЭ:

переходы между  $D_{2d}$ - и  $C_{4v}$ -формами осуществляются через переходное состояние  $C_{2v}$  симметрии; плоская  $D_{4h}$ -форма нестабильна [7]; обозначения (R) и (S) имеют здесь условное значение, так как применены по отношению к энантиотоперам, т. е. перестановочным (permutational) изомерам

(вырожденных изомеров) пирамидана **1**. Пирамидальная конфигурация связей апикального атома углерода **1** вызывает повышенное стерическое напряжение молекулы. Тем не менее, как показывают данные квантово-химических расчётов, на всех уровнях приближения (см. обзор [8]), вплоть до CCSD(T)DZP уровня [9], структуре **1** на поверхности потенциальной энергии  $C_5H_4$  соответствует глубокий локальный минимум, отделенный от соседних минимумов достаточно высокими энергетическими барьерами. Это означает, что молекула **1** кинетически устойчива и может рассматриваться как реальная синтетическая цель. Более того, из данных, представленных на рис. 5, следует, что неклассическая структура пирамидана даже термодинамически более выгодна, чем изомерная ему структура спиропентадиена **2**, которая была экспериментально зафиксирована [10]. В то же время структура пирамидана не соответствует глобальному минимуму ППЭ  $C_5H_4$ . Из пяти возможных изомеров наиболее устойчивым является карбен циклопентадиенилиден **5**.



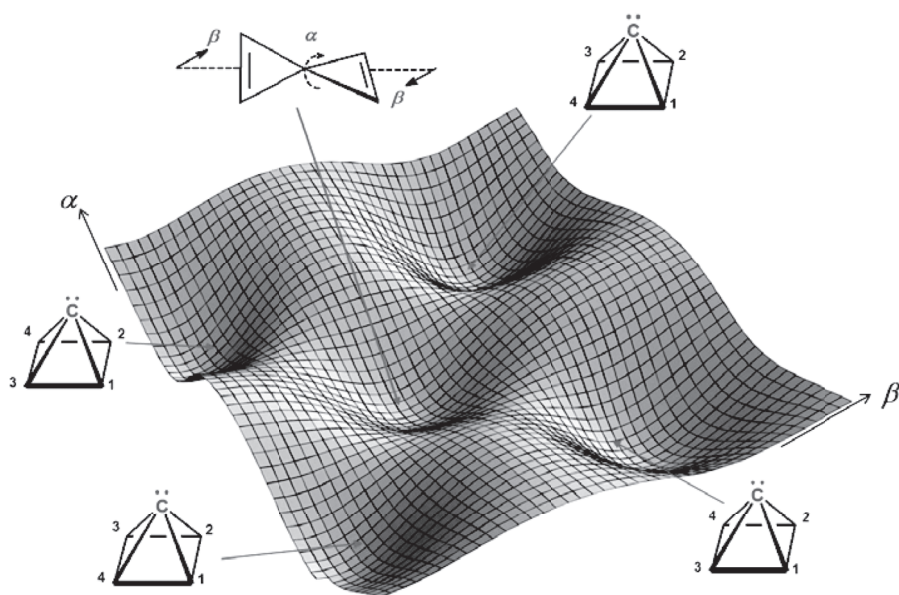


Рис. 4. Топография ППЭ  $C_5H_4$  в области структур **1** и **2** при деформации **2** вдоль угловых координат [8]

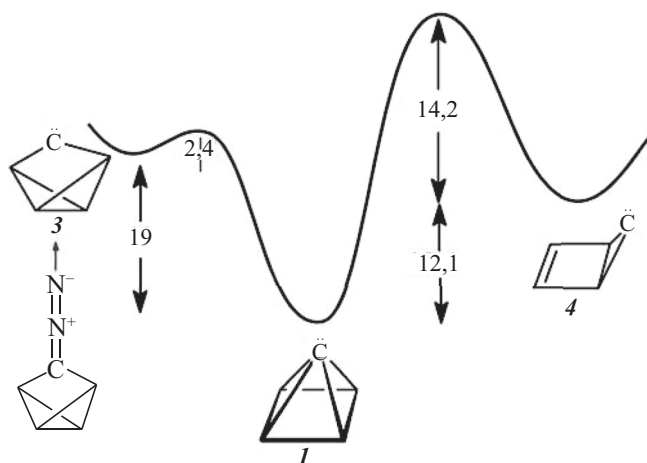


Рис. 5. Возможные подходы к получению (фиксации образования) пирамидана **1** посредством генерирования карбенов **3** или **4**:

величины относительных энергий изомерных карбенов и активационных барьеров рассчитаны по методу CCSD/6-311 G(d,p) [4, 8]

Были предложены несколько подходов к получению и экспериментальному детектированию пирамидана, один из которых основан на образовании его предшественников — бицикло[2.1.0]пент-2-ен-5-илидена **4** и трицикло[2.1.0.02.5]пент-3-илидена **3**. Согласно представленным данным, хорошо согласующимся с результатами других полуэмпирических [2, 11] и неэмпирических [10] расчётов, потенциальный барьер термической изомеризации карбена **4** в пирамидан **1** составляет 14,2 ккал/моль, а для аналогичного превращения **3** в **1** требуется преодолеть барьер всего в 2,4 ккал/моль.

Это означает, что генерация указанных карбенов-предшественников немедленно сопровождается их перегруппировкой в термодинамически более выгодный пирамидан **1**. В то же время на ППЭ  $C_5H_4$  (см. рис. 4) отсутствует реакционная долина, связывающая пирамидан **1** с его наиболее устойчивым карбеновым изомером **5**, а от других более устойчивых изомеров  $C_5H_4$ , например от 3-этинилциклопропена, структура пирамидана отделена очень высокими энергетическими барьерами, соответствующими периодам полураспада не менее 4–5 ч при обычной температуре. Таким образом, структура пирамидана характеризуется высокой кинетической устойчивостью, и задача его получения может иметь препаративное решение.

Природа устойчивости молекулы пирамидана объясняется представленной на рис. 6 схемой орбитальных взаимодействий фрагментов, составляющих эту молекулу. Главным стабилизирующим фактором служит образование МО  $1e$ , возникающих при перекрывании  $p_x p_y$ -АО апикального атома углерода с вырожденными ег МО базального циклобутadiенового кольца, ВЗМО пирамидана соответствует неподеленной электронной паре, локализованной на апикальном атоме, что определяет высочайшую основность пирамидана и его производных, достигающую и превосходящую основность (протонное сродство) протонных губок. Благодаря этому обстоятельству протонированные по апикальному атому производные пирамиданов (СН-кислоты) весьма устойчивы, так же как образуемые на их основе пирамидальные катионы с пентакоординированным (апикальным) атомом углерода.

Соединения этого типа были получены, и их структуры подробно охарактеризованы. В то же время попытки получения или хотя бы фиксации образования пирамиданов с тетракоординированным пирамидальным атомом углерода в вершине квадратной пирамиды остаются пока безуспешными. Одной и, вероятно, главной причиной этого является чрезвычайно высокая нуклеофильная реакционная способность пирамиданов, определяемая характером его ВЗМО  $2a_1$ . Попытки понизить энергетический уровень этой орбитали посредством введения различных заместителей в базальный цикл не приводят к желаемому результату. Чтобы изменить ситуацию в нужном направлении,

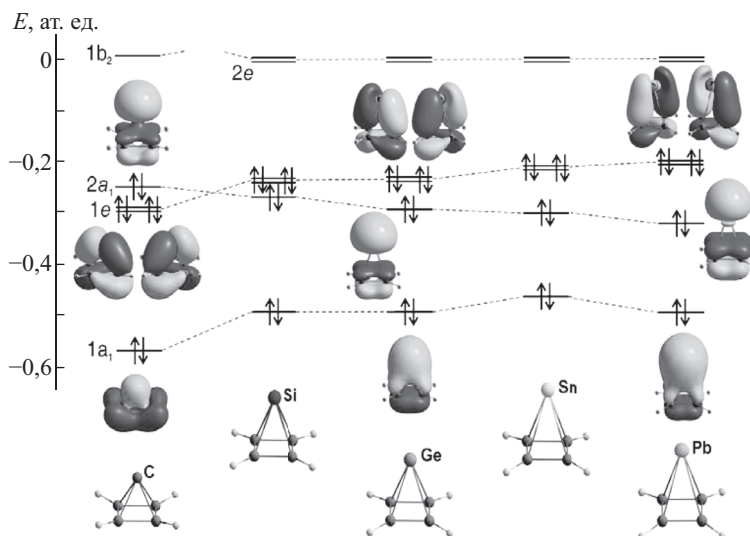
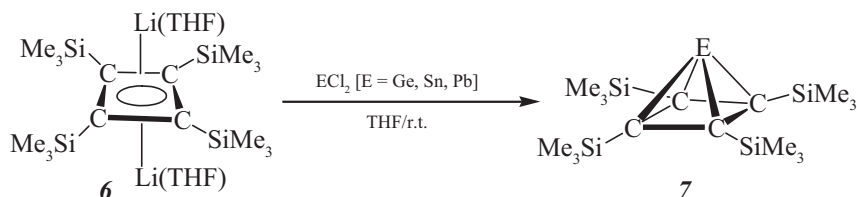


Рис. 6. Диаграмма энергетических уровней валентных молекулярных орбиталей пирамидана и элементопирамиданов **7** по данным B3LYP/Def2TZVP расчётов [12]

необходимо уменьшить электроотрицательность апикального атома, и, как показывают расчёты, замена апикального углерода на менее электроотрицательные элементы 14 группы с аналогичной конфигурацией внешнего, электронного слоя приводит к желаемому обращению положения высших занятых МО.

Действительно, синтез и препаративная изоляция серии элементопирамиданов оказались возможными на основе разработанной В. Ли и А. Секигучи с соавторами элегантной процедуры, основанной на реакции дилитиевой соли дианиона тетра-кис(триметилсилил)циклобутана **6** с диоксановыми комплексами дихлоридов германия и олова, а также с дихлоридом свинца [13].



Строение герма-, станна- и плюмбапирамиданов было установлено при помощи методов рентгеноструктурного анализа, ЯМР- и мёсбауэровской спектроскопии. На рис. 7 представлены структуры этих элементопирамиданов, определённые при помощи РСА.

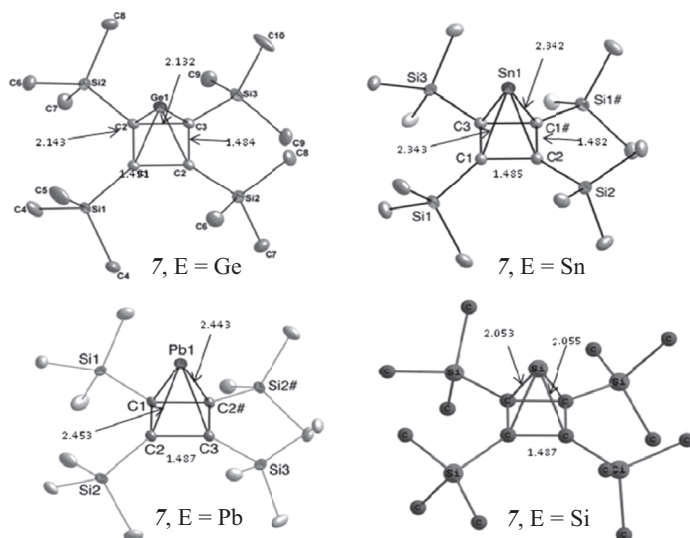


Рис. 7. Молекулярное строение элементопирамиданов **7** по данным рентгеноструктурных исследований тетраметилсилильных производных гермапирамидана  $\text{E} = \text{Ge}$  [14], станнапирамидана  $\text{Sn}$  [14], плюмбапирамидана  $\text{Pb}$  [13] и расчётных (DFT) данных для силапирамидана  $\text{E} = \text{Si}$  [14, 15]:

цифры — длины связей, Å

Анализ электронного строения этих соединений с использованием бэйдеровской теории топологического распределения электронной плотности, NRT и ELF подходов указывает на очень высокую степень ионности связей, образуемых апикальными центрами



с атомами углерода базального цикла, что свидетельствует о весьма значительной поляризации ковалентной структуры **A** пирамиданов, которую можно трактовать как существенный вклад ионной структуры **B**  $[(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}_4]^{2-} \rightarrow \text{E}^{2+}$ . Рассчитанные низкие значения электронной плотности  $\rho(r)$  и положительные величины лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$  на связях C–E указывают на ионность этих связей. Показательно, что данные мёссбауэровского спектра однозначно свидетельствуют в пользу двухвалентного состояния апикального атома олова. В отличие от своих высших аналогов (E = Ge, Sn, Pb) пирамидан (E = C) характеризуется достаточно высокими величинами электронной плотности на связях C–E и отрицательными величинами  $\nabla^2\rho(r)$ , что согласуется с преимущественно ковалентным типом **A** его электронного строения, а не циклобутадиенового металлокомплекса типа **B**.

Предсказанная на основании теоретических расчётов эстетически привлекательная неклассическая структура молекулы пирамидана продолжает оставаться вызовом для химиков-синтетиков и физикохимиков, владеющих методами детектирования соединений с коротким временем жизни.

## Литература

1. Минкин В. И., Миняев Р. М., Захаров И. И., Авдеев В. И. Пирамидальный тетракоординированный углерод // Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 3.
2. Minkin V. I., Minyaev R. M., Orlova G. V. Pyramidane and isoelectronic pyramidal cations // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1984. Vol. 110. P. 241–263.
3. Minkin V. I., Minyaev R. M., Zhdanov Yu. A. Nonclassical structures of organic compounds. Moscow: Mir Publishers, 1987.
4. Minkin V. I., Minyaev R. M. Pyramidane and pyramidal cations // Doklady Chemistry. 2002. Vol. 385, N 4–6. P. 203–206.
5. Monkhorst J. Activation energy for interconversion of enantiomers containing an asymmetric carbon atom without breaking bonds // Chem. Commun. 1968. P. 1111–1112.
6. Minkin V. I., Minyaev R. M., Zacharov I. I. Semi-empirical and ab initio calculations on the automerization of methane // Chem. Commun. 1977. P. 213.
7. Minkin V. I., Minyaev R. M., Natanzon V. I. Structure of fenestranes and the eight-electron rules // Rus. J. Organ. Chem. 1980. Vol. 16. P. 589–596.
8. Minkin V. I., Minyaev R. M., Hoffmann R. Non-classical structures of organic compounds unusual stereochemistry and hypercoordination // Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. P. 869–892.
9. Kenny J. P., Krueger K. M., Rienstra-Kiracofe J. C., Schaefer III H. F.  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Pyramidane and its low-lying isomers // J. Phys. Chem. (A). 2001. Vol. 105. P. 7745–7750.
10. Billups W. E., Haley M. M. Spiropentadiene // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 5084–5085.
11. Lewars E. Pyramidane 2. Further computational studies: Potential energy surface. Basicity and acidity. Electron-withdrawing and electron-donating power. Ionization energy and electron affinity. Heat of formation and strain energy and NMR chemical shifts // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2000. Vol. 507. P. 165–184.
12. Lee V. Ya., Gapurenko O. A., Ito Y., Meguro T., Sugawara H., Sekiguchi A., Minyaev R. M., Minkin V. I., Herber R. H., Gornitzka H. Pyramidanones: The covalent form of the ionic compounds // Organometallics. 2016. Vol. 36. P. 346–356.
13. Lee V. Ya., Ito Y., Sekiguchi A. From tetragermacyclobutene to tetragermacyclobutadiene dianion to tetragermacyclobutadiene transition metal complexes // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 5103–5108.
14. Lee V. Ya., Ito Y., Sekiguchi A., Gornitzka H., Gapurenko O. A., Minkin V. I., Minyaev R. M. Pyramidanones // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 8794–8797.
15. Gapurenko O. A., Minyaev R. M., Minkin V. I. Silicon analogues of pyramidane a quantum-chemical study // Mendelev Commun. 2012. Vol. 22. P. 8–10.

## References

1. Minkin V. I., Minyaev R. M., Zakharov I. I., Avdееv V. I. Piramidal'nyi tetrakoordinirovannyi uglerod [Pyramidal tetracoordinate carbon]. *Zhurn. organ. khimii*. [Rus. J. Organ. Chem.], 1978, vol. 14, pp. 3. (In Russian)

2. Minkin V. I., Minyaev R. M., Orlova G. V. Pyramidane and isoelectronic pyramidal cations. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*, 1984, vol. 110, pp. 241–263.
3. Minkin V. I., Minyaev R. M., Zhdanov Yu. A. Nonclassical structures of organic compounds. Moscow, Mir Publ., 1987.
4. Minkin V. I., Minyaev R. M. Pyramidane and pyramidal cations. *Doklady Chemistry*, 2002, vol. 385, no 4–6, pp. 203–206.
5. Monkhorst J. Activation energy for interconversion of enantiomers containing an asymmetric carbon atom without breaking bonds. *Chem. Commun.*, 1968, pp. 1111–1112.
6. Minkin V. I., Minyaev R. M., Zacharov I. I. Semi-empirical and ab initio calculations on the automerization of methane. *Chem. Commun.*, 1977, pp. 213.
7. Minkin V. I., Minyaev R. M., Natanzon V. I. Structure of fenestranes and the eight-electron rules. *Rus. J. Organ. Chem.*, 1980, vol. 16, pp. 589–596.
8. Minkin V. I., Minyaev R. M., Hoffmann R. Non-classical structures of organic compounds unusual stereochemistry and hypercoordination. *Russ. Chem. Rev.*, 2002, vol. 71, pp. 869–892.
9. Kenny J. P., Krueger K. M., Rienstra-Kiracofe J. C., Schaefer III H. F. C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Pyramidane and its low-lying isomers. *J. Phys. Chem. (A)*, 2001, vol. 105, pp. 7745–7750.
10. Billups W. E., Haley M. M. Spiropentadiene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, pp. 5084–5085.
11. Lewars E. Pyramidane 2. Further computational studies: Potential energy surface. Basicity and acidity. Electron-withdrawing and electron-donating power. Ionization energy and electron affinity. Heat of formation and strain energy and NMR chemical shifts. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2000, vol. 507, pp. 165–184.
12. Lee V. Ya., Gapurenko O. A., Ito Y., Meguro T., Sugawara H., Sekiguchi A., Minyaev R. M., Minkin V. I., Herber R. H., Gornitzka H. Pyramidanes: The covalent form of the ionic compounds. *Organometallics*, 2016, vol. 36, pp. 346–356.
13. Lee V. Ya., Ito Y., Sekiguchi A. From tetragermacyclobutene to tetragermacyclobutadiene dianion to tetragermacyclobutadiene transition metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, pp. 5103–5108.
14. Lee V. Ya., Ito Y., Sekiguchi A., Gornitzka H., Gapurenko O. A., Minkin V. I., Minyaev R. M. Pyramidanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, pp. 8794–8797.
15. Gapurenko O. A., Minyaev R. M., Minkin V. I. Silicon analogues of pyramidane a quantum-chemical study. *Mendeleev Commun.*, 2012, vol. 22, pp. 8–10.

Статья поступила в редакцию 15 февраля 2016 г.

#### Контактная информация

*Минкин Владимир Исаакович* — доктор химических наук, профессор, академик РАН;  
e-mail: alex-shvets@yandex.ru

*Minkin Vladimir Isaakovich* — Doctor of Chemistry, Professor, Academician of RAS;  
e-mail: alex-shvets@yandex.ru